

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
H05B 33/26

(11) 공개번호 국2000-0048161
(43) 공개일자 2000년 07월 25일

(21) 출원번호 10-1999-0058093
(22) 출원일자 1999년 12월 15일
(30) 우선권주장 10-357899 1998년 12월 16일 일본(JP)
(71) 출원인 키도 준지
일본국 나라켄 키따카즈라기군 코우류우초 우마미키타 9-4-3가부시끼가이샤
미즈카미 토끼오
일본국 카나가와켄 후지사와시 키리하라초, 3반 짜
(72) 발명자 키도 준지
일본국 나라켄 키따카즈라기군 코우류우초 우마미키타 9-4-3
미즈카미 토끼오
일본국 카나가와켄 후지사와시 키리하라초 3반짜가부시끼가이샤 미즈카미 토끼오
엔도 준
일본국 카나가와켄 후지사와시 키리하라초 3반짜가부시끼가이샤 미즈카미 토끼오
모리 고히치
일본국 카나가와켄 후지사와시 키리하라초 3반짜가부시끼가이샤 미즈카미 토끼오
(74) 대리인 조의제

심사청구 : 없음

(54) 유기전기장발광성소자

요약

음극전극과 양극전극과의 사이에 유기화합물로 구성되는 적어도 하나의 발광층을 포함하는 유기전기장발광성(EL)소자는, 음극전극에 인접하며, 알칼리금속이온, 알칼리토금속이온 및 희토류금속이온중의 적어도 하나를 함유하는 유기금속착체화합물과 전자수송성유기화합물의 혼합층으로 구성되는 유기층을 포함하며, 음극전극은 착체화합물에 함유되는 금속이온을 진공중에서 해당 금속으로 환원할 수 있는 금속으로 구성된다. 그 유기전극은, 유기EL소자의 제조시에 배선재료로서 종래에 사용된 저가의 안정한 금속재료로부터 더 형성될 수 있다. EL소자는 음극전극으로부터 발광층으로의 전자주입시에 에너지장벽을 작게 하고, 구동전압이 낮으며, 고효율 및 고휘도를 보장할 수 있다.

도면

도 1

도면

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 유기EL소자의 적층구조를 도시하는 단면도이며;
도 2는 본 발명의 실시예 1의 유기EL소자와 비교실시예 1의 유기EL소자의 바이어스전압과 휘도간의 관계를 나타내는 그래프이며;
도 3은 본 발명의 실시예 2의 유기EL소자와 비교실시예 2의 유기EL소자의 바이어스전압과 휘도간의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

본 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 평면광원으로서 이용되거나 표시소자에 이용될 수 있는 유기전기장발광성장치 또는 소자(이하 '유기EL소자'라 함)에 관한 것이다.

그러나, 발광층, 즉 광-발광층이 특정한 유기화합물로 형성되는 유기전기장 발광소자가 주목을 받아 왔고, 이는 저전압 구동으로 대면적(large area) 표시소자를 실현하기 때문이다. Tang등이 응용물리학회지(Appl. Phys. Lett.), 51, 913(1987)에서 보고하고 있듯이, EL소자가, 다른 캐리어 수송성을 지닌 유기화합물층을 적층하여, 정공과 전자가 각각 양극과 음극에서 균일하게 주입되는 구조를 가질 때, EL소자를 고효율로 획득하는 데 성공적이었다. 또한, 유기발광층의 막두께를 2,000Å 이하로 함으로써, 약 10V 이하의 인가전압으로 약 1,000cd/m²의 휘도와 약 1%의 외부양자효율(external quantum efficiency)의 실용화에 충분한 고효율, 고효율을 나타낼 수 있다.

전술한 고효율의 EL소자에 있어서, Tang층은, 금속소재의 전극으로부터 전자를 주입하는 경우에 문제가 될 수 있는 에너지장벽을 저하시키기 위해, 기본적으로 전기적 절연물질로 보이는 유기화합물에 대해서, 일함수(work function)가 작은 마그네슘(Mg)을 유기화합물과 혼합하여 사용하였다. 그러나, 마그네슘은 쉽게 산화하고 불안정하며 또한 유기층들의 표면으로의 침투성이 부족하기 때문에, 비교적 안정하고 유기층들의 밀착성이 우수한 은(Ag)과의 증기 공증착 또는 동시 증발에 의해 합금화해서 사용하였다.

한편, 토포판인쇄주식회사(Toppan Printing Co.)의 그룹(제 51회 응용물리학회 학술강연, 강연예고집 28a-PB-4, p.1040) 및 파이오니아 주식회사(Pioneer Co.)의 그룹(제 54회 응용물리학회 학술강연회, 강연예고집 29p-20-15, p.1127)은, 마그네슘보다 훨씬 일함수가 작은 리튬(Li)을 이용하여 알루미늄(Al)과 리튬을 합금화하여 안정화시켜 음극으로서 사용함으로써, 마그네슘합금을 사용한 EL소자보다 낮은 구동전압과 높은 발광효율을 달성하고 있다. 또 본 특허의 발명자들은, IEEE Trans. Electron Devices, 40, 1342(1993)에서 보고하였듯이, 유기화합물층 위에 리튬을 단독으로 약 10Å 정도로 극히 얇게 증착하며, 그 증착된 리튬층 위에 은을 적층한 이중층 음극이 저구동전압의 EL소자를 획득하는데 유효하다는 것을 발견하였다.

최근에는 유니악스사(Uniax Co.)의 Pei등이, 폴리머발광층으로 니움을 도핑함으로써, EL소자의 구동전압을 저하시키는 것을 진행시키고 있다(Science, 269, 1086(1995)). 이 도핑방법은, 폴리머발광층으로 분산된 니움을 분해시켜서, 음극과 양극 근방으로 각각 리튬이온과 리튬이온에 반대되는 이온을 분포시키는 것에 의해, 전극근방의 폴리머분자들을 원위치에서 도핑(in-situ doping)하는 것이다. 이 방법에 의하면, 음극 근방의 폴리머들은 모두나 도펀트(donor dopant), 즉, 전자를 주는 도펀트인 니에 의해 활성화되어서, 한층 더 폴리머들이 라디칼 음이온 상태로 약하게 존재하기 때문에, 음극으로부터의 전자주입 장벽은 니움 도핑하지 않는 유사한 방법보다 극히 낮게 된다.

또한, 본 특허의 발명자들은, 리튬등의 알칼리금속, 스트론튬등의 알칼리토금속 또는 사마륨등의 희토류금속을 음극전극에 접하는 유기층에 도핑하는 것에 의해, EL소자의 구동전압을 저하시킬 수 있다는 것에 발견하였다(SID 97, Digest, P.775). 이러한 구동전압의 저하는, 전극에 접하는 유기층의 금속도핑에 의한 라디칼 음이온상태에 의해서, 음극전극으로부터의 전자주입장벽이 대폭으로 저하될 수 있기 때문에 얻어진다고 생각되었다.

그러나, 전극재료로서 Mg이나 Li의 합금을 이용하는 전술한 EL소자에 있어서도, 전극의 산화 등에 의해 소자의 열화가 일어날 수 있다. 또한, 사용되는 전극 재료는 배선재료로서의 기능을 동시에 만족시켜야만 하므로, 이러한 합금재료의 전극을 사용하는 데는 전극재료의 선택에 있어서 제한을 받는다. 또한, 본 발명자들에게 의해 개발된 전술한 이중층 음극에서는, 니움의 두께가 20Å 이상에서는 음극으로서 기능을 할 수 없으며(IEEE Trans. Electron Devices, 40, 1342(1993)), 또한, 약 10Å 정도의 극히 얇은 두께로 니움을 증착하는 경우에는 막두께의 제어가 곤란하기 때문에, 소자제작의 재현성이 낮다는 결점이 있다. 또, Pei등이 개발한, 니움을 발광층에 첨가하여 전기장에서 이들을 분리시키는 원위치 도핑법에서도, 분리된 이온의 전극근방까지의 이동시간(transit time)이 출력(controlled velocity)이 되며, 소자들의 응답속도가 현저히 느려진다는 문제가 있다.

게다가, 도펀트로서 유기층을 금속으로 도핑하는 방법에 있어서는, 도핑농도가 결과에 따른 소자의 특성 변화에 영향을 미치기 때문에, 유기층의 형성시에 도펀트 농도의 정밀제어가 필요하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 종래의 EL소자의 전술한 문제점들을 해결하기 위한 것이며, 본 발명의 목적은, 간단하고 확실한 방법에 의해, 음극전극으로부터 유기화합물층으로의 전자주입에 있어서 에너지장벽(energy barrier)을 저하시키는 것에 의해, 음극재료의 일함수에 관계없이 EL소자들의 저구동전압을 보장하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은, 선행기술에서 배선재료로서 일반적으로 사용되어온 저가의 안정한 금속을 음극재료로서 단독으로 사용한 경우보다도, 전술한 합금을 전극재료로서 사용하여 얻어진 유사하거나 또는 그 이상의 만족스러운 특성들을 보장할 수 있는 소자(유기EL소자)를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 전술한 목적들을 달성하기 위하여, 유기전기장발광소자는 음극전극과 그 음극전극에 대향하는 양극전극과의 사이에 유기화합물로 구성되는 적어도 하나의 발광층을 포함한다. 유기전기장발광소자는 음극전극에 인접한 유기층을 더 포함하며, 그 유기층은 알칼리금속이온, 알칼리토금속이온 및 희토류금속이온으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 부재(member)를 함유하는 유기금속착체화합물과 전자수송성유기화합물의 혼합층으로 구성된다. 음극전극은, 혼합층의 유기금속착체화합물에 함유되는 금속이온을 진공중에서 해당 금속으로 환원할 수 있는 금속을 포함한다.

혼합층은 유기금속착체화합물과 전자수송성유기화합물의 공증착에 의해 형성되는 층인 것이 바람직하다.

음극전극의 형성에 사용되는 금속으로서는 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti), 이트륨(Y), 스칸듐(Sc) 및 삼리튬(Si)중 어느 하나가 바람직하다.

음극전극의 형성에 사용되는 금속으로서는 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti), 이트륨(Y), 스칸듐

화합물(condensed heterocyclic compounds) 및 이들의 유도체; 및 클루오레세인, 페릴렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 디페닐부타디엔, 테트라페닐부타디엔, 옥사디아폴, 알다진, 비스벤조옥사졸린, 비스스티릴, 피라진, 시클로펜타디엔, 옥신, 아미노퀴놀린, 이민, 디페닐에틸렌, 비닐안트라센, 디아미노카르바졸, 피란, 티오피란, 폴리메린, 메로시아닌, 퀴나크리돈 및 루부렌, 및 이들의 유도체 등이 포함된다.

또, 이들 화합물에 대해서, 일본특허공개 제 63-295695호, 제 8-22557호, 제 8-81472호, 제 5-9470호, 및 제 5-17764호 공보에 개시되어 있는 금속-킬레이트 착체화합물이 유기화합물로서 적절하게 사용될 수 있다. 이할 금속-킬레이트 착체화합물중에서, 특히 금속-킬레이트화 옥사노이드 화합물인, 예를 들어, 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄, 비스(8-퀴놀리노라토)마그네슘, 비스(벤조(f)-8-퀴놀리노라토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)알루미늄, 트리(8-퀴놀리노라토)인듐, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리노라토)알루미늄, 8-퀴놀리노라토리튬, 트리스(5-클로로-8-퀴놀리노라토)칼륨, 및 비스(5-클로로-8-퀴놀리노라토)칼슘 등의 8-퀴놀리노라토 및 그 유도체로부터 선택된 적어도 하나의 부재(member)를, 배위자로서, 함유하는 금속착체가 적절하게 사용될 수 있다.

또한, 일본특허공개 제 5-202011호, 제 7-179394호, 제 7-278124호 및 제 7-228579호 공보에 개시되어 있는 옥사디아졸, 일본특허공개 제 7-157473호 공보에 개시되어 있는 트리미진, 일본특허공개 제 6-203963호 공보에 개시되어 있는 스티릴유도체 및 디스티릴아릴렌유도체, 일본특허공개 제 8-132080호 및 제 6-88072호 공보에 개시되어 있는 스티릴유도체, 및 일본특허공개 제 6-100857호 및 제 6-207170호 공보에 개시되어 있는 디하이드로유도체는, 발광층과 전자수송층의 형성시에 바람직하게 사용될 수 있다.

게다가, 벤조옥사졸, 벤조티아졸 및 벤조이미다졸 등의 형광증백제도 유기화합물로서 사용가능하며, 예를 들어, 일본특허공개 제 59-194393호 공보에 개시되어 있다. 형광증백제의 대표적인 예로는, 2,5-비스(5,7-디-*t*-펜틸-2-벤조옥사졸일)-1,3,4-티아디아졸, 4,4'-비스(5,7-*t*-펜틸-2-벤조옥사졸일)스티렌, 4,4'-비스[5,7-디-(2-메틸-2-부틸)-2-벤조옥사졸일]스티렌, 2,5-비스(5,7-디-*t*-펜틸-2-벤조옥사졸일)티오펜, 2,5-비스[5-(α , α -디메틸벤질)-2-벤조옥사졸일]티오펜, 2,5-비스[5,7-디-(2-메틸-2-부틸)-2-벤조옥사졸일]-3,4-디페닐티오펜, 2,5-비스(5-메틸-2-벤조옥사졸일)티오펜, 4,4'-비스(2-벤조옥사졸일)비페닐, 5-메틸-2-[2-(4-(5-메틸-2-벤조옥사졸일)페닐)비닐]벤조옥사졸, 및 2-[2-(4-클로로페닐)비닐]나프토(1,2-d)옥사졸 등의 벤조옥사졸계; 2,2'-(*p*-페닐렌디피라진)-비스벤조티아졸 등의 벤조티아졸계; 및 2-(2-(4-(2-벤조이미다졸일)페닐)비닐)벤조이미다졸 및 2-(2-(4-카르복시페닐)비닐)벤조이미다졸 등의 벤조이미다졸계 등으로 분류되는 형광증백제가 포함된다.

디스티릴벤젠 화합물로서는, 예를 들어 유럽특허 제 373,582호에 개시되어 있는 화합물을 이용할 수 있다. 이 디스티릴벤젠 화합물의 대표적인 예로는, 1,4-비스(2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(3-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸스티릴)벤젠, 디스티릴벤젠, 1,4-비스(2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(3-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(2-메틸스티릴)-2-메틸벤젠 및 1,4-비스(2-메틸스티릴)-2-메틸벤젠이 포함된다.

또한, 일본특허공개 제 2-252793호 공보에 개시되어 있는 디스티릴피라진 유도체도, 발광층과 전자수송층의 형성 시에 사용되는 것이 가능하다. 이 디스티릴 피라진 유도체들의 대표적인 예로는, 2,5-비스(4-메틸스티릴)피라진, 2,5-비스(4-에틸스티릴)피라진, 2,5-비스(2-(1-나프틸)비닐)피라진, 2,5-비스(4-메톡시스티릴)피라진, 2,5-비스(2-(4-비페닐)비닐)피라진, 및 2,5-비스(2-(1-피레닐)비닐)피라진이 포함된다.

그 외에, 유럽특허 제 388,768호와 일본특허공개 제 3-231970호 공보에 개시되어 있는 디메틸리딘(dimethylidene)유도체를 발광층과 전자수송층의 재료로서 사용할 수 있다. 이들 디메틸리딘의 대표적인 예로는, 1,4-페닐렌디메틸리딘, 4,4'-페닐렌디메틸리딘, 2,5-크실렌디메틸리딘, 2,6-나프틸렌디메틸리딘, 1,4-비페닐렌디메틸리딘, 1,4-*p*-테레페닐렌디메틸리딘, 9,10-안트라센디메틸리딘, 4,4'-(2,2-디-*t*-부틸페닐)비페닐, 및 4,4'-(2,2-디페닐)비페닐 및 이들의 유도체; 일본특허공개 제 6-49079호 및 제 6-293778호 공보에 개시되어 있는 실라미닌(silamine)유도체; 일본특허공개 제 6-279322호 및 제 6-279323호 공보에 개시되어 있는 다관능 스티릴화합물(polyfunctional styryl compounds); 일본특허공개 제 6-107648호 및 제 6-92947호 공보에 개시되어 있는 옥사디아졸유도체; 일본특허공개 제 6-206865호 공보에 개시되어 있는 안트라센화합물; 일본특허공개 제 6-145146호 공보에 개시되어 있는 옥시네이트(oxyneate)유도체; 일본특허공개 제 4-96990호 공보에 개시되어 있는 테트라페닐부타디엔 화합물; 및 일본특허공개 제 3-296595호 공보에 개시되어 있는 유기삼관능화합물(organic trifunctional compounds); 그 외에, 일본특허공개 제 2-191694호 공보에 개시되어 있는 쿠마린(coumarin)유도체; 일본특허공개 제 2-196865호 공보에 개시되어 있는 페릴렌(perylene)유도체; 일본특허공개 제 2-255789호 공보에 개시되어 있는 나프탈렌 유도체; 일본특허공개 제 2-289676호 및 제 2-88689호 공보에 개시되어 있는 프탈로페리논 유도체; 및 일본특허공개 제 2-250292호 공보에 개시되어 있는 스티릴아민유도체 등이 포함된다.

게다가, 본 발명의 유기탄소자의 제작에서는, 종래의 유기탄소자의 제작에서 잘 알려진 화합물들이 유기화합물로서 적당히 사용될 수 있다.

정공주입층, 정공수송층 및 정공-수송 발광층의 형성에 사용되는 아릴아민화합물에는, 특히 한정을 하지 않지만, 일본특허공개 제 6-25659, 제 6-203963, 제 6-215874호, 제 7-145116호, 제 7-224012호, 제 7-157473호, 제 8-48656호, 제 7-126226호, 제 7-188130호, 제 8-40995호, 제 8-40996호, 제 8-40997호, 제 7-126225호, 제 7-101911호 및 제 7-97355호 공보에 개시되어 있는 것이 바람직하게 포함된다. 적절한 아릴아민화합물의 대표적인 예로는, N,N,N'-테트라페닐-4,4'-디아미노페닐, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐, 2,2-비스(4-디-*p*-톨릴아미노페닐)프로판, N,N,N',N'-테트라-*p*-톨릴-4,4'-디아미노비페닐, 비스(4-디-*p*-톨릴아미노페닐)페닐에탄, N,N'-디페닐-N,N'-디(4-메톡시페닐)-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노디페닐에탄, 4,4'-비스(디페닐아미노)쿠마린페닐[4,4'-bis(diphenylamino)quadruphenyl], 4-N,N'-디페닐아미노-(2-디페닐비닐)벤젠, 3-메톡시-4-N,N'-디페닐아미노스틸벤젠, N-페닐카르바졸, 1,1-비스(4-디-*p*-트리아미노페닐)시크로헥산, 1,1-비스(4-디-*p*-트리아미노페닐)-4-페닐시크로헥산, 비스(4-디메틸아미노-2-메틸페닐)페닐에탄, N,N,N'-트리(*p*-톨릴)아민, 4-(디-*p*-톨릴아미노)-4'-(4-(디-*p*-톨릴아미노)스티릴)스틸벤, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐, N-페닐카르바졸, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]*p*-테르페닐, 4,4'-비스[N-(2-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(3-아세나프테닐)-N-페닐아

미노]비페닐, 1,5-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]나프탈렌, 4,4'-비스[N-(9-안트릴)-N-페닐아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(1-안트릴)-N-페닐아미노]p-테르페닐, 4,4'-비스[N-(2-페난트릴)-N-페닐아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(8-플루오란테닐)-N-페닐아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(2-피레닐)-N-페닐아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(2-피릴레닐)-N-페닐아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(1-코로넬)-N-페닐아미노]비페닐(4,4'-bis[N-(1-coroneryl)-N-phenylamino]biphenyl), 2,6-비스[디-p-톨릴아미노]나프탈렌, 2,6-비스[디-(1-나프틸)아미노]나프탈렌, 2,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]나프탈렌, 4,4'-비스[N,N-디(2-나프틸)아미노]테르페닐, 4,4'-비스[N-페닐-N-(4-(1-나프틸)페닐)아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-페닐-N-(2-피레닐)아미노]비페닐, 2,6-비스[N,N-디-(2-나프틸)아미노]플루오렌, 4,4'-비스[N,N-디-p-톨릴아미노]테르페닐, 및 비스[N-(1-나프틸)(N-2-나프틸)아민] 등이 포함된다. 더욱이, 종래 유기EL소자의 제작에 사용되고 있는 공지의 아릴아민화합물을, 원한다면, 적절히 사용할 수 있다.

게다가, 정공주입층, 정공수송층 및 정공수송성발광층의 형성에 있어서, 전술한 유기화합물들을 폴리머중으로 분산시키거나, 또는 이러한 유기화합물들의 폴리머 생성물을 층-형성재료로서 사용할 수도 있다. 또한, 폴리파라페닐렌비닐렌 및 이들의 유도체 등의 소위 π -공역폴리머들(π -conjugated polymers), 폴리(N-비닐카르바졸)로 대표되는 정공수송성 비공역폴리머들, 및 폴리실란의 σ -공역폴리머들도, 층-형성 재료로서 사용할 수 있다.

ITO(인듐-틴 산화물)전극(양극전극) 위에 증착되는 정공주입층의 재료로서는, 특별한 한정은 없지만, 구리프탈로시아닌 등의 금속프탈로시아닌 및 비금속 프탈로시아닌, 카본막 및 폴리아닐린 등의 전기적으로 전도성이 폴리머들을 정공주입층의 형성에 적절하게 사용할 수 있다. 양자택일로, 전술한 아릴아민 화합물을 산화제로서 루이스산(Lewis acid)과 반응시켜서 정공주입층을 형성하여 라디칼 카티온을 발생할 수 있다.

상술한 설명 및 부가된 실시예들로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 의하면, 음극전극에 인접하여 위치한 유기층(전자주입층)은, 전자수송성유기화합물과 알칼리금속이온, 알칼리토금속이온 및 최외곽금속이온층의 적어도 하나의 미온을 함유하는 유기금속착체화합물로부터의 혼합층으로 구성되며, 또한 음극전극은, 유기층을 구성하는 금속착체화합물에 함유되는 금속이온을, 진공중에서 환원할 수 있는 금속으로부터 구성되며, 그에 대한 용매재료로서, 유기EL소자의 제조시에, 선행기술에서의 EL소자나 다른 유사한 소자들에서 배선재료로서 종래에 사용된 자기의 안정한 금속들을 사용할 수 있게 되었다.

이러한 명백한 이점들에 부가하여, 전자주입장벽을 높이고, 고효율과 고휘도를 지니며 저하된 구동전압에서 작동할 수 있는 EL소자들을 제조하는 것이 가능하게 되었다. 따라서, 본 발명의 EL소자들은 그의 실제적인 사용에 있어서 높은 효율성을 나타낼 수 있으며, 표시소자, 광원등으로서 그의 유효한 활용성을 보장할 수 있다.

[실시예]

이하에 실시예들은 참고하며 본 발명을 더 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예들에 의해 한정하는 것은 아니다.

다음의 실시예에서는, 유기화합물 및 금속의 증착에는, 신쿠기교샤(Shinku Kikou Co.,)제인 'VPC-400' 진공증착기를 사용하였다. 증착된 층들의 두께는 슬로안(Sloan Co.,)제인 'Dektak3ST' 단차계(profilemeter)를 사용하였다.

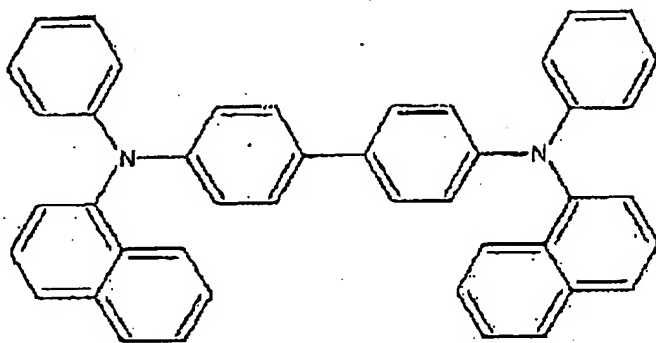
또, 유기EL소자의 특성평가는, 케슬레샤(Keithley & Co)제의 소스미터 '2400'과 토포콘사(Topcon Co)제의 'BM-8' 휘도계를 사용하였다. ITO양극과 알루미늄(Al)음극을 가지는 EL소자에, DC전압을 2초당 1V의 증가 비율로 스캔상으로 인가해서, 각 전압상승이 완료된 1초 후의 휘도 및 전류값을 측정하였다. 또, EL스펙트럼은 하마마츠 포토닉스(Hamamatsu Photonics Co.,)제의 'PMA-10' 광학멀티채널분석기를 이용해서 정전류구동시에 측정하였다.

실시예 1

도 1에 도시한 적층구성을 가지는 유기EL소자가 본 발명에 따라 제조되었다. 유리기판(1)을 산요 신쿠사(Sanyo Shinku Co.,)로부터의 스퍼터링증착 생산품(sputtering deposition product)으로서 상업적으로 이용가능한, 시트저항이 25 Ω/\square 인 ITO(인듐-틴 산화물)로 코팅하여, 그 위에 양극투명전극을 형성한다.

정공수송성을 가지는 다음의 화학식 1:

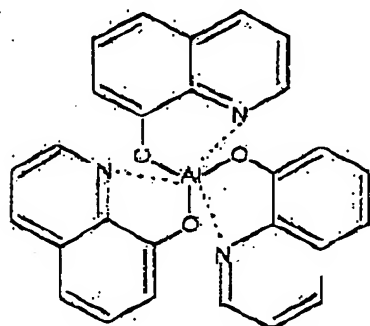
【화학식 1】



로 나타내어지는 알파(α)-NPD를, ITO-코팅된 유리기관(1)상에 10^{-6} Torr와 2Å/초의 진공증착조건으로 증착하여, 500 Å의 두께를 가지는 정공수송층(3)을 형성하였다.

다음에, 정공수송층(3) 위에, 녹색발광을 나타내는 다음의 화학식 2:

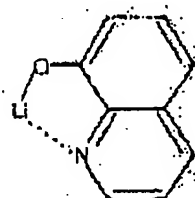
【화학식 2】



로서 표시되는 트리스(8-퀴놀리놀라토)의 알루미늄착체(이하 'Alq'라 칭함)를, 정공수송층(3)의 전술한 증착과 동일한 진공증착조건으로 증착하여, 650 Å의 두께를 가지는 발광층(4)을 형성하였다.

발광층(4)을 형성한 후, 그 층(4)위에 혼합층 형태의 전자주입층(5)을 형성하기 위하여, 다음의 화학식 3:

【화학식 3】



으로 표시되는 유기금속착체화합물로서, 모노(8-퀴놀리놀라토)의 리튬착체(이하 'Liq'라 칭함) 및 전자수송성유기화합물로서의 Alq는 10^{-6} Torr의 압력하에 1 : 1(Liq : Alq)의 몰 비율로 공증착되어, 50 Å의 두께를 가지는 전자주입층(5)을 형성하였다.

마지막으로, 전자주입층(혼합층; 5) 위에, 알루미늄(Al)을 10 Å/초의 증착속도로 증착하여, 1000 Å의 두께를 가지는 음극전극(6)을 형성하였다. 그러므로써, 세로 0.5cm, 가로 0.5cm의 정방형의 발광영역을 가진 유기EL소자가 얻어졌다.

제조된 유기EL소지에서, 양극투명전극(ITO; 2)과 음극전극(Al; 6)과의 사이에 직류(DC)전압이 인가되며,

발광층(AIq: 4)으로부터의 녹색발광의 휘도를 측정하여, 도 2에서 백공플로트된 결과를 얻었다. 바이어스 전압과 EL소자의 휘도와의 관계를 나타내는 도 2로부터, 최고 27,500cd/m²의 고휘도를 11V의 인가된 바이어스전압에서 얻을 수 있으며, 1,000cd/m²의 휘도는 6.5V의 인가된 바이어스전압에서 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

비교실시예 1

실시예 1의 과정은, 비교하기 위하여, 전자주입층(5)이 단지 전술한 화학식 3의 유기금속착체화합물(Liq)로부터 형성되었다는 조건으로, 유기EL소자를 제작하기 위해 반복되었다. 즉, 우선, ITO-코팅된 유리기판에 α-NPD를 증착하여 500Å의 두께를 지닌 정공수송층을 형성한 다음에, 정공수송층의 증착에서의 조건과 동일한 진공증착조건으로 AIq를 증착하여, 700Å의 두께를 지닌 발광층을 형성하였다. 게다가, 5Å의 두께의 전자주입층은 1Å/초의 증착속도로 Liq로부터 증착되었다. 그런 다음, 전자주입층(Liq)의 위에 1,000Å의 두께로 알루미늄(AI)이 증착되어 음극전극을 형성하였다. 그런 다음, 유기EL소자가 얻어졌다.

제조된 유기EL소자에서, 실시예 1에서와 같이 발광층으로부터의 녹색 발광의 휘도가 결정되어 도 2에서 백공플로트된 결과를 산출하였다. 도 2에서, 인가된 상승바이어스전압 13V에서 최고 21,000cd/m²의 휘도만이 얻어졌으며, 1,000cd/m²의 휘도를 얻는 데 9.5V의 바이어스전압의 인가를 필요로 함을 알 수 있었다.

그러므로, 도 2의 결과는 실시예 1에서 사용된 전자주입층(5)과 같은 혼합층이 EL소자들의 구동전압을 하강시키는 데 유효하다는 것을 나타낸다.

실시예 2

실시예 1의 과정은, 본 실시예에서 우선 ITO-코팅된 유리기판(1)상에 α-NPD를 증착해서 500Å의 두께를 지닌 정공수송층(3)을 형성한 후에, 공기증착에 의해 AIq를 증착하여 400Å의 두께를 지닌 발광층(4)을 형성하였다는 조건으로 유기EL소자를 제작하기 위하여 반복되었다.

그런 다음, 유기금속착체화합물(Liq) 및 전자수송성유기화합물(AIq)은 1:1(Liq: AIq)의 몰 비율로 공증착되어 300Å의 두께를 가진 전자주입층(혼합층: 5)을 형성하였다. 전자주입층(5)을 형성한 후에, 전자주입층(5) 위에 알루미늄(AI)이 1,000Å의 두께로 증착되어 음극전극(6)을 형성하였다.

제조된 유기EL소자에서, 도 3에서 백공플로트된 바와 같이, 14V의 인가된 바이어스전압에서 최고 19,000cd/m²의 휘도가 얻어질 수 있었고, 1,000cd/m²의 휘도를 얻는 데는 10V의 바이어스전압의 인가를 필요로 하였다.

실시예 1의 결과와 전술한 결과를 비교하여, 실시예 2의 EL소자의 발광특성이 실시예 1의 EL소자의 발광특성보다 약간 저하되는 것을 알 수 있다. 그러나, 이 실시예에서 전자주입층(5)의 두께가 두꺼워졌다고 하더라도, 그러한 두께의 증가는 소자의 발광특성에 역으로 영향을 미치지 않았다. 비교실시예 1의 휘도와 비교할 수 있는 휘도는 실시예 2에서 얻어질 수 있다.

비교실시예 2

실시예 2의 과정은, 비교하기 위하여, 전자주입층이 무기화합물, 플루오르화 리튬(lithium fluoride:LiF) 및 전자수송성유기화합물(AIq)로부터 형성되었다는 조건으로 유기EL소자를 제작하기 위하여 반복되었다. 즉, 우선, ITO-코팅된 유리기판(1)상에 α-NPD를 증착하여 500Å의 두께를 가진 정공수송층을 형성하여, 이어서 진공증착에 의해 AIq를 증착하여 400Å의 두께를 가진 발광층을 형성하였다. 그런 다음, 플루오르화 리튬(LiF) 및 전자수송성유기화합물(AIq)은 1:1(LiF: AIq)의 몰 비율로 공증착되어 300Å의 두께를 가진 전자주입층(혼합층)을 형성하였다. 전자주입층을 형성한 후에, 전자주입층 위에 알루미늄(AI)이 1,000Å의 두께로 증착되어 음극전극을 형성하였다.

제조된 유기EL소자에서, 도 3에서 백공플로트된 바와 같이, 17V의 인가된 바이어스전압에서 최고 7,300cd/m²의 휘도만이 얻어졌으며, 1,000cd/m²의 휘도를 얻는 데는 15.5V의 바이어스전압의 인가를 필요로 하였다.

실시예 2의 결과와 전술한 결과를 비교하면, 전자주입층(혼합층)에 잔존하는 함량 되지 않은 LiF를 인하여, LiF와 같은 전기전도성의 무기화합물은, 유기금속착체화합물과 대조적으로, EL소자의 발광특성을 크게 저하시킬 수 있음을 알 수 있다.

본 발명은 특별한 수단, 재질 및 실시예들을 참조하여 설명되었지만, 이는 개시된 상세한 설명에 한정되지 않으며 본 발명의 청구범위 내에서의 모든 등가물로 확대된다.

발명의 효과

상술한 설명 및 첨부한 실시예로부터 알 수 있듯이, 본 발명에 의하면, 음극전극에 인접하여 위치한 유기층(전자주입층)은 알칼리금속이온, 알칼리토금속이온 및 희토류금속이온중의 적어도 하나의 이온을 함유하는 유기금속착체화합물과 전자수송성유기화합물로 구성되며, 또한 음극전극은, 유기층을 구성하는 금속착체화합물에 함유되는 금속이온을 진공중에서 환원할 수 있는 금속으로부터 구성되며, 음극재료로서, 유기EL소자의 제조시에, 선행기술에서의 EL소자나 다른 유사한 소자들에서 배선재료로서 종래에 사용된 저가의 안정한 금속층을 사용할 수 있게 되었다.

이러한 명백한 이점들에 부가하여, 본 발명에 의하면, 전자주입장벽을 작게 하고, 구동전압이 낮으며, 고 효율 및 고휘도의 유기EL소자를 제작할 수 있게 된다. 따라서, 본 발명의 EL소자들은 그의 실제적인 사용에 있어서 높은 효율성을 나타낼 수 있으며, 표시소자, 광원등으로서 그의 유효한 활용성을 보장할 수 있다.

